

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-065745

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl.

C23C 16/26

B23P 15/28

C01B 31/06

C30B 29/04

(21)Application number : 04-223733

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 24.08.1992

(72)Inventor : OMORI NAOYA  
KOBAYASHI AKINORI

## (54) DIAMOND-COATED HARD MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a diamond-coated hard material having excellent adhesion strength, high toughness and high freedom of shape, and to provide its production method.

CONSTITUTION: This material consists of a hard material base coated with diamond coating film.

The surface of the coated material has smaller compressive stress than the compressive stress of the surface of the base subjected to machining, or the base surface has tensile stress. Further, the diamond-coated hard material consists of a WC-base cemented carbide base body and the compressive stress of the WC phase is smaller than that of the machined base, or the WC phase has  $\leq 0.5$  GPa's compressive force. The base body is particularly preferably made of WC cemented carbide. The base body after machining is subjected to blast treatment, barrel treatment and/or heat treatment of hardening and then diamond is applied at least on the treated area of the base body.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-65745

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 15/28		7325-4K		
B 2 3 P 15/28		A 7041-3C		
C 0 1 B 31/08		Z		
C 3 6 B 29/04		X 7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-223733

(22)出願日 平成4年(1992)8月24日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜西丁目5番33号

(72)発明者 大森 直也

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 小林 睦徳

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド被覆硬質材料およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 優れた密着強度、高い靱性、高い形状自由度を備えたダイヤモンド被覆硬質材料およびその製造法を提供する。

【構成】 硬質材料基材の表面にダイヤモンドを被覆してなり、該基材を研削加工したときの基材表面の圧縮応力に較べて小さい圧縮応力がその表面に存在するものである被覆硬質材料、もしくは基材表面に引張応力が存在する被覆硬質材料。及びWC基超硬合金基材表面のWC相の圧縮応力が、研削加工したもののそれに較べ小さい、あるいはWC相の圧縮応力が0.5GPa以下であるダイヤモンド被覆硬質材料。基材としてWC基超硬合金が特に好ましく、研削加工した該基材をブラスト処理、バレル処理及び／又は焼き入れによる熱処理を行った後、少なくとも当該処理面にダイヤモンドを被覆して製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬質材料を基材とし、該基材表面にダイヤモンドが被覆されてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該基材表面に存在する圧縮応力が、該基材を研削加工した場合の表面の圧縮応力と比較して小さいものであることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料。

【請求項2】 WC基超硬合金を基材材質とし、少なくとも該基材の一部表面にダイヤモンド被覆層が設けられてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該ダイヤモンドを被覆する基材表面のWC相の圧縮応力が、基材表面を砥石にて研削加工した場合の表面のWC相の圧縮応力と比較して低いものであることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料。

【請求項3】 WC基超硬合金を基材材質とし、少なくとも該基材の一部表面にダイヤモンド被覆層が設けられてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該ダイヤモンドを被覆する基材表面のWC相の圧縮応力が、0.5 GPa以下であることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料。

【請求項4】 硬質材料を基材とし、該基材表面にダイヤモンド被覆層が設けられてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該基材表面に引張応力が存在するものであることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料。

【請求項5】 研削加工したWC基超硬合金を基材材質とし、該基材を鉄粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉および/またはセラミック粉を用いたブラスト処理、パレル処理、焼き入れによる熱処理、またはこれらの処理の組合せ処理を行った後、少なくともこの処理面の一部にダイヤモンド被覆層を形成することを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、極めて高い耐磨耗性をもつ硬質材料に関するもので、切削工具、耐摩工具、鋸山工具、電子部品、機械部品、砥石などに利用されるダイヤモンド被覆硬質材料およびその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは極めて硬度が高く、化学的に安定し、高い熱伝導率特性、音波伝搬速度をはじめとする数多くの優れた特性を持っている。現在、市場に於いて、多結晶ダイヤモンドとして、

- ・ダイヤモンドの含有量が70体積%以上でダイヤモンド粒子が互いに結合した多結晶ダイヤモンド焼結体、
- ・硬質材料の表面にダイヤモンド多結晶を被覆したダイヤモンド被覆硬質材料、
- ・ダイヤモンド多結晶をロウ付けした硬質材料が、下記

①～⑦、

①A)、Al-Si合金などの軽合金や、プラスチック、ゴム、グラファイトなどを切削加工する際に用い

る、スローアウェイチップ、ドリル、マイクロドリル、エンドミル、ルーターなどの切削工具、

②岩石採掘工具、

③ボンディングツールや、プリンタヘッド、ダイス、熱間加工用ガイドローラーや製管用ロールなどの各種耐摩工具、耐摩治具、耐摩焼治具、

④放熱板をはじめとする各種機械部品、

⑤スピーカーをはじめとする各種振動板、

⑥各種電子部品、

⑦電着砥石などの各種研磨加工用砥石やドレッサー、などとして広く実用に供されている。

【0003】ダイヤモンド粉末を超高圧下で焼結した多結晶ダイヤモンド焼結体は、例えば特公昭52-12126号公報に記載されている。この先行技術に記載された製造方法では、ダイヤモンドの粉末を超硬合金の成型体若しくは焼結体に接するように配置し、超硬合金の液相を生じる温度以上の温度でかつ超高圧下にて焼結を行なう。焼結に際しては、超硬合金中のCの一部分がダイヤモンド粉末中に侵入し、結合金属として作用する。このようにして得たダイヤモンド焼結体を目的形状加工し、各種合金にロウ付けすることにより、例えば切削工具、耐摩工具、掘削工具、ドレッサー、線引きダイスとして広く用いられている。

【0004】硬質材料の表面に多結晶ダイヤモンドを被覆したダイヤモンド被覆硬質材料も前述のダイヤモンド焼結体同様広く用いられている。先行技術としては、特開昭62-57802、特開昭62-57804、特開昭62-166904、特開昭63-14869、特開昭63-140084各号公報をはじめとして多くが存在し、これらは任意の形状の硬質材料の表面に気相より合成したダイヤモンド多結晶を被覆することにより、基材の耐磨耗性を著しく向上させる効果がある。この方法によるダイヤモンド被覆硬質材料は、高い形状自由度を有し、かつ安価に、大量に製造できるという大きな長所を持ち、例えば切削工具、耐摩工具、掘削工具、ドレッサー、線引きダイスとして広く用いられている。

【0005】また、基材表面に気相よりダイヤモンド被覆層を形成し、この基材をエッチング除去することにより、多結晶ダイヤモンド板を製造し、これを目的形状加工し、各種合金にロウ付けすることにより、前記2種同様の用途にて広く用いられている。

【0006】現在、気相より基材表面に多結晶ダイヤモンドを被覆する方法として、マイクロ波プラズマCVD法、RFプラズマCVD法、EA-CVD法、誘導場マイクロ波プラズマCVD法、RF熱プラズマCVD法、DCプラズマCVD法、DCプラズマジェットCVD法、フィラメント熱CVD法、燃焼法など数多くの方法が知られており、これらはダイヤモンド被覆硬質材料製造の有力な方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで上記した従来技術のうち、ダイヤモンド焼結体を台金にロウ付けして作成できる各種工具等には形状に制約がある。具体的には、4枚刃エンドミルのような形状のすべての刃部に優れた精度でダイヤモンド焼結体をロウ付けするのは、現状の技術では困難である。このため、丸棒形状のダイヤモンド焼結体を作成し、これを放電加工して目的形状を得なければならず、実際に耐摩耗性向上に要求される部分以外もダイヤモンド焼結体にて構成されるため非常に高価となり、かつ生産性も低い。これと同様のことが、多結晶ダイヤモンド板を台金にロウ付けした場合にも言える。

【0008】上記短所を克服するため、目的形状に加工した基材表面にダイヤモンド被覆層を設けるダイヤモンド被覆硬質材料の開発が広く行われている。ダイヤモンド被覆硬質材料は、基材として各種物理特性に優れたWC基超硬合金の使用がまず考えられ、これを基材とした場合、高い形状自由度を持ち、かつダイヤモンド焼結体および多結晶ダイヤモンド板をロウ付けしたものより高い強度を有することができ、さらに安価にて大量に提供できることが十分予想できる。このため、多くの研究者によりその性能向上が図られているが、現状ではダイヤモンド被覆層と基材との密着力が不足しており、使用に於てダイヤモンド被覆層が剥離する場合が多く、ダイヤモンド焼結体と同等の寿命を得るに至っていない。この主たる原因として、

(1) 基材とダイヤモンドの熱膨張係数の違いより、熱圧縮応力が発生し、ダイヤモンド被覆層が剥離しやすくなる。

(2) ダイヤモンドは、あらゆる物質と中間相を持たないため、他物質との濡れ性が悪い。

(3) 基材としてWC基超硬合金やサーメットのよう炭素の拡散が容易なFe、Co、Ni等の金属元素を含む場合、これらの金属元素上にダイヤモンドの同位体であるグラファイトが優先的に生成しやすく、このためダイヤモンド被覆時の初期核発生密度が低下し、このためダイヤモンド被覆層と基材との密着強度が低下する。

の(1)～(3)が挙げられている。

【0009】(1)を改良するため、基材材質としてダイヤモンドと同じ熱膨張係数を持った材質、例えばSi、N、を主成分とする焼結体やSiCを主成分とする焼結体を選択する方法が、特公昭60-59086、特開昭61-291493各号公報にて提案されている。さらに特開平2-269214号明細書では窒化ケイ素

(Si、N、)を主成分とする基材の表面に窒化ケイ素の柱状晶組織を晶出させ、表面に凹凸の存在する状態をつくりだし、この表面に対してダイヤモンド被覆層を設けることによりダイヤモンド被覆層と基材とを幾何学的に絡ませることにより、ダイヤモンド被覆層の密着強度を高める方法が提案されている。これらの改良により、

基材とダイヤモンド被覆層との密着力は格段に高くはなかった。しかし、例えば切削工具に適用した場合、過酷な条件にて使用すれば、基材であるSi、N、SiCの強度が不足しているため基材から破断が生じ、その使用に耐えない場合が増加する。

【0010】(2)に対する解決策としては、特公昭62-7257号公報に記載されているように、基材表面に中間層を被覆し、この表面にダイヤモンド被覆層を形成する方法がある。この方法により、中間層に適切な材質を選択すればダイヤモンド被覆層と中間層とは高い密着力にて接合されるが、しかし、本発明者等が研究を行い、過酷な条件にてその密着力を調査したところ、基材-中間層界面と、中間層-ダイヤモンド被覆層界面の2界面において、同時に十分使用に耐えうる密着力を得る中間層材質を見いだすことが出来なかった。さらに、本方法では、製造コストも高くなるという欠点がある。

【0011】(3)に対する解決策としては、特開平1-201475号公報に記載の如く、超硬合金の基材表面を酸溶液にてエッチングして結合相のFeやCo等の金属元素を除去する方法がある。しかし、エッチングを行なう基材そのものの強度が低下し、また結合相の除去により分散している硬質相が欠落し易くなるので、ダイヤモンド被覆層が硬質相ごと剥離し易くなる。また、特開昭61-124573号公報に記載のごとく、ダイヤモンド砥粒または砥石により、基材表面に傷付け処理を行なうことにより、ダイヤモンド被覆層形成時の初期のダイヤモンドの核発生密度を向上させる方法も考案されている。しかしながら、これらの技術でもWC基超硬合金とダイヤモンド被覆層との十分な密着力は得られず、切削工具や耐磨工具として十分な密着力を持つダイヤモンド被覆硬質材料を得ることは困難であった。

【0012】以上のように、現状では超硬合金基材と高い密着力をもつダイヤモンド被覆層を安価に大量に製造する技術はまだ未定であると言わざるを得ない。上述の問題点に鑑み、本発明は優れた密着強度、高い靱性と、高い形状自由度を備えたダイヤモンド被覆硬質材料およびその製造法の提供を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段として、本発明は硬質材料を基材とし、該基材表面にダイヤモンドが被覆されてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該基材表面に存在する圧縮応力が、該基材を研削加工した場合の表面の圧縮応力と比較して小さい圧縮応力が存在するものであることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料およびその製造方法を提供する。また本発明は、硬質材料を基材とし、該基材表面にダイヤモンド被覆層が設けられてなるダイヤモンド被覆硬質材料において、該基材表面に引張応力が存在するものであることを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料を提供する。なお、本発明に言う「圧縮応力」とは、「例

えば研削加工等による歪に起因して基材表面に残留している圧縮応力」のことである。本発明において、基材材質としてWC基超硬合金を使用した場合、該基材表面のWC相の圧縮応力が、研削加工した基材表面と比較して小さいおよび／またはその圧縮応力が0.5PGa以下であるものが特に好ましい。さらに、本発明は研削加工したWC基超硬合金を基材材質とし、該基材を鉄粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉および／またはセラミック粉を用いたブラスト処理、バレル処理、焼き入れによる熱処理、またはこれらの処理の組合せ処理を行った後、少なくともこの処理面の一部にダイヤモンド被覆層を形成することを特徴とするダイヤモンド被覆層材料の製造法を提供する。

【0014】

【作用】超硬合金、サーメット、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、やSiC等のセラミックスをはじめとする各種硬質材料の加工には、大別して切削と研削加工が存在し、これらの加工を施した基材表面には、加工歪みに起因するとと思われる圧縮の圧縮応力が存在する。WC基超硬合金やサーメットを目的の形状に加工するためには、1)放電ワイヤーカッターや、2)ダイヤモンドおよび／または窒化ホウ素を砥粒としたレジンボンド砥石やメタルボンド砥石、電着砥石や、3)焼結ダイヤモンド工具、の上記1)～3)等が用いられ、この中でも特に上記2)は広く用いられている。WC基超硬合金を研削加工した場合、その表面のWC相には約0.7～1.5GPaの圧縮応力が発生し、かつ超硬合金中のC<sub>0</sub>量が少ないほど、圧縮応力が高くなることが報告されている〔文献1：「粉末冶金」第39巻第3号、p163、文献2：「日本金属学会誌（1975年）」、第39巻、p754〕。ダイヤモンド被覆層を形成するとき、前述の通りC<sub>0</sub>等の鉄系金属の上にはダイヤモンド核が発生し難いため、一般に低C<sub>0</sub>の超硬合金が用いられているが、このために基材界面のWC相の圧縮応力は、各種超硬合金の中で比較しても大きくなっている。

【0015】本発明者らは、WC基超硬合金やサーメットの上に良好な密着強度を持つダイヤモンド被覆層を形成できない理由が上記した基材界面の圧縮応力が大きくなっている点にあるのではないかと考え、試験を繰り返した結果、基材表面のWC相の圧縮応力が研削加工後のものと比較して低いおよび／またはその圧縮応力が0.5GPa以下であるWC基超硬合金またはサーメットに対してダイヤモンド被覆層を形成した場合、または引張応力が存在する基材に対してダイヤモンド被覆層を形成した場合、優れた密着強度を持ったダイヤモンド被覆層を得ることができることを発見した。なお、基材表面のWC相中の圧縮応力は、例えば公知のX線回折法の2θ-ε法にて測定することができる。該圧縮応力は、ダイヤモンド被覆層形成後の表面からでも測定可能である。

【0016】本発明において、使用される基材材質とし

ては、超硬合金特にはWC基超硬合金が挙げられるが、サーメット、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC、ウイスカー強化アルミナセラミックス、SiC系セラミックス等も使用可能である。本発明において基材となる超硬合金の組成の代表を下記に示した。

(1) 結合相成分としてC<sub>0</sub>:0.5～30重量%を含有し、硬質分散相形成成分としてWC及び不可避的不純物とからなる組成を有するWC基超硬合金。

(2) 結合相成分としてC<sub>0</sub>:0.5～30重量%を含有し、硬質分散相形成成分として(a)WCと、(b)Wを除く元素周期律表の4a、5aおよび6a族金属またはこれらの炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物のうちの1種以上との固溶体と、不可避的不純物とからなる組成を有するWC基超硬合金。

(3) 結合相成分としてC<sub>0</sub>:0.5～30重量%を含有し、硬質分散相形成成分として(a)WCと、(b)Wを除く元素周期律表の4a、5aおよび6a族金属またはこれらの炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物のうちの1種以上との固溶体、及び(c)WC及び不可避的不純物とからなる組成を有するWC基超硬合金。

(4) 結合相成分としてC<sub>0</sub>:0.5～30重量%を含有し、硬質分散相形成成分として(a)WCと、(b)Wを除く元素周期律表の4a、5aおよび6a族金属またはこれらの炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物のうちの1種以上との固溶体及び(c)WC、及び／又は(d)WCとWを除く元素周期律表の4a、5aおよび6a族金属またはこれらの炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物のうちの1種以上の固溶体及び不可避的不純物とからなる組成を有するWC基超硬合金〔ただし(3)と重複するものは除く〕。

なお、上記の組成は一般的な範囲で示しており、特に限定する意味は、硬質分散相と結合相とのバランスが、これらの範囲では良好であり、基材の高い強度が保てるからである。

【0017】硬質材料基材の表面に存在する圧縮応力を低減する方法としては、例えば以下のような方法を挙げることができる。すなわち、研削加工後の基材の圧縮応力を低減する方法として、研削加工した後の基材に鉄粉、アルミナ粉またはGC砥粒（高純度で緑色を呈するSiC砥粒）等を噴射するブラスト処理や、前記砥粒等と一緒に容器中で回転または振動を与えるバレル処理、もしくは焼き入れ、例えば基材を室温から液体窒素温度まで冷却することによる熱衝撃を与える処理、またはこれらの処理の組合せ処理を行なうことにより、表面に残留する応力を最大70%低減することが可能となった。

【0018】また、研削加工後に基材を、非酸化性雰囲気

気にて焼鈍する方法も、WC相圧縮応力の除去に関して有力な方法である。この際の焼鈍温度とWC相中の圧縮応力との関係は、日本金属学会誌(1985)第49巻第2号p120、に記載されている通り、温度が高い程その効果は高く、超硬合金の焼結温度近傍にて焼鈍すれば、その圧縮応力はほぼゼロになる。しかし、焼鈍条件によっては、焼鈍により基材表面に結合相であるCo等の鉄系金属が富化または浸み出すため、基材材質に硬質相成分としてWを除く元素周期律表の4A、5Aおよび6A族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物、ホウ化物、ホウ炭化物、ホウ窒化物、ホウ炭窒化物ならびにこれらのWCを含む2種以上の固溶体(以下β相と呼ぶ)を含んだものを選定し、COガスおよび/またはN<sub>2</sub>ガス雰囲気にて焼結した場合、焼鈍中にβ相の界面への質量移動が生じるため、焼鈍終了時に基材表面に結合相が存在しない。従ってこの焼鈍基材にダイヤモンド被覆層を形成する場合、ダイヤモンド被覆初期のダイヤモンド核発生密度が高くなり、これがダイヤモンド被覆層と基材との密着力向上に寄与することが予想できる。また、上記方法にてβ相の界面への移動が過度となった場合、基材表面に引張応力が発生する。

【0019】以上のようにして表面の圧縮応力を低減した当該基材の表面にダイヤモンド層を形成するが、このとき的手段は前記した公知のダイヤモンド被覆形成手段のいずれをも採用できる。

【0020】また、ダイヤモンド被覆層の層厚に関しては、各々の用途に応じて必要な層厚とすれば良い。但し、耐摩耗性が要求される使用用途においては層厚が0.5μm未満では被覆層による耐摩耗性など諸性能の\*

\*向上が認められないため、切削工具、耐摩工具等の耐摩耗性が要求される使用用途においては、0.5μm以上の層厚が好ましい。また500μmを超える被覆層を形成した場合でも、もはや大きな耐摩耗性の向上が認められないため、前述の使用用途に供する場合、経済上の理由より、0.5μm~500μmが望ましい。

【0021】ここまで、ダイヤモンド被覆層を中心に説明したが、本発明はダイヤモンド状炭素およびこれらの複層を被覆した場合にも全く同様の効果がある。さらに、これらの被覆層がホウ素、窒素を含んだ場合でも同じである。また、ダイヤモンド被覆の方法は、従来の技術にて説明した方法を始め、この種分野で公知のいずれの方法をも用いることができる。

【0022】また、所定の面粗度および/または寸法精度を得るために、ダイヤモンド被覆層表面を砥石や熱処理等にて平滑化、鏡面化しても、本発明の優秀性は損なわれない。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】母材として、表1に示す原料粉末を振動ミルを用いて粉碎し、バインダーを添加したものを、プレス成形および成形加工し、300℃にて脱バインダー後、1400℃にて100 Torr N<sub>2</sub>雰囲気中にて1時間焼結を行い、焼結体基材を得た。また、得られた焼結体基材の表面を#280のレジンボンドダイヤモンド砥石にて研削加工した研削基材も作成した。

【0024】

【表1】

母 材 組 成 (重量%)	
a	WC-5%Co
b	WC-8%Co-8%TiC-6%TaC-3%NbC
c	TiCN-15%WC-12%TaC-5%Ni-5%Co

【0025】これらの基材の表面のWC相の圧縮応力を公知のX線回折法(2θ- $\sin^2\psi$ 法)にてCr-K $\alpha$ 線を用いて測定したところ、焼結体表面にはいずれも0.2GPa以下の圧縮応力が残っていたに過ぎなかったが、研削加工面にはいずれも1.0GPa以上の圧縮応力が存在していた。これらの基材を、2.45GHzのマイクロ波プラズマCVD装置を用いて、900℃に加熱し、全圧を80 Torrとした水素-メタン2.5%の混合プラズマ中にて8時間保持し、層厚10μmのダイヤモンド被覆層を形成した。これらのダイヤモンド被覆硬質材料の圧縮応力を測定したところ、焼結体基材表面にダイヤモンド被覆層を形成したものはいずれも

0.4GPa以下であったのに対して、研削基材表面にはいずれも0.5GPaを超える圧縮応力が残留していた。これらのダイヤモンド被覆硬質材料のダイヤモンド被覆層と記載との密着力を比較するため、ロックウェル圧子・Aスケールを用いて60kgの荷重で30秒間圧子を押し込み、これによりダイヤモンド被覆層の剥離が生じた面積を比較したところ、同一組成でありながら焼結体基材は、研削基材と比較して剥離面積が20~80%と減少した。

【0026】【実施例2】母材として、表2に記載の原料粉末を振動ミルを用いて粉碎し、バインダーを添加したものをプレス成形加工し、300℃にて脱バインダー

後、1400℃の真空中にて一時間焼結を行い、これにて得られた焼結体を#280のレジンボンドダイヤモンド砥石にて研削加工することにより、形状が内接円：12.7mm、厚み：2.13mm、コーナーR：0.8mm、逃げ角：20°のJIS B4103のSEGN 422形状のWC基超硬合金製スローアウェイチップを製造した。これらのチップの表面の圧縮応力は、表2に示した通りである。これらの母材チップについて、表3に示した表面処理を施すことにより、WC相の研削加工による圧縮応力を低減した。これらの母材チップについて\*10

\*て、公知の熱フィラメントCVD法を用いて、下記表4の条件にてダイヤモンド被覆層を形成して、本発明のダイヤモンド被覆スローアウェイチップ No. 1～No. 13を製造した。各チップのダイヤモンド被覆層厚も併せて表3に示した。なお、本発明チップ No. 10は切れ刃近傍をダイヤモンドブラシにて0.5Sまでダイヤモンド被覆層表面を平滑化した。

【0027】

【表2】

	母 材 組 成 (重量%)	研削後の表面 圧縮応力(GPa)
d	WC-4.5%Co	1.4
e	WC-5%Co-0.6%TaC-0.3%NbC	1.3
f	WC-5.5%Co-9%TiC -5%TaC-3%NbC	1.0
g	WC-10%Co-10%TiC-12%TaC	0.9
h	WC-0.4%VC-12%Co	0.8

【0028】

※ ※ 【表3】

表面処理	表 面 処 理 内 容
I	GCブラスト
II	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ブラスト
III	炭粉ブラスト
IV	GCバレル
V	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> バレル
VI	焼き入れ
VII	1350℃、N <sub>2</sub> 、100Torr中で30分間焼鈍
VIII	1350℃、N <sub>2</sub> 、200Torr中で8時間焼鈍

【0029】

【表4】

## 熱フィラメントCVD法によるダイヤモンド被覆形成条件

反応管	: 石英200mm
フィラメント材質	: W
フィラメント温度	: 2100℃
チップ表面温度	: 880℃
雰囲気ガス	: 水素-メタン2%, 100 Torr
被覆時間	: 4~8時間

【0030】本実施例において、基材の表面に析出した被覆層は、ラマン分光分析法によって、ダイヤモンドの特徴である $1333\text{ cm}^{-1}$ にピークが存在することを確認した。また、比較のため、表面処理を行わなかった母材チップに対してダイヤモンド被覆層を形成した同形状の比較チップA~C、表面処理もダイヤモンド被覆層形成も行わなかった比較チップD~E、前述の熱フィラメントCVD法と同じ条件にてSi基材の表面に200時間ダイヤモンド被覆を行い、その後基材を酸にてエッチング除去し製造した0.3mmの事実上結合相を含まない多結晶ダイヤモンド板を、超硬合金(表2のe組成)にロウ付けし、研削加工して製造した同形状のダイヤモンド焼結体チップ(比較チップF)、市販の結合相を10体積%含有したダイヤモンド焼結体を超硬合金(表2のe組成)にロウ付けし、研削加工して製造した同形状\*

10\*のガラス焼結体チップ(比較チップG)、および組成がSi, N, -3Al, O, -5ZrO<sub>2</sub>で同形状のチップを準備し、これを1800℃, 5atmにて1時間保持し、表面に長さ8μm, 短径1.5μmの自由成長したSi, N, 柱状品を析出させた基材に対して、上記と同様の方法にてダイヤモンド被覆層を形成した窒化ケイ素セラミック基材ダイヤモンド被覆切削チップ(比較チップH)を併せて準備した。

【0031】これらの切削チップを用いて、下記表5に示す二条件にて切削を行い、連続切削試験においては逃げ面摩耗量、切り刃の摩耗状態を観察し、断続切削試験においては16コーナを切削し、欠損した刃先数を計上した。この結果を併せて表6に示した。

【0032】

【表5】

## 切削試験条件

〔旋盤による連続切削試験—耐摩耗性の確認〕

被削材	: Al-18重量% Si合金(丸棒)
切削速度	: 850m/min
送り	: 0.15mm/rev
切り込み	: 1.2mm
切削油	: 水溶性
切削時間	: 20分間

〔フライス盤による断続切削試験—刃先強度の確認〕

被削材	: Al-18重量% Si合金(ブロック材)
切削速度	: 950m/min
送り	: 0.35mm/rev
切り込み	: 3.0mm
切削油	: 水溶性
切削時間	: 1分間

【0033】

【表6】



	組成	表面処理内容	表面圧縮応力 (GPa)	ダイヤモンド被覆層層厚 ( $\mu\text{m}$ )	連続切削試験結果		断続切削試験結果 (個)
					切れ刃の状態	逃げ面摩耗量 (mm)	
本発明チップ	1	d	I 0.4	4.7	正常摩耗	0.13	5
	2		IV 0.4	5.2	正常摩耗	0.14	6
	3	e	II 0.3	6.0	正常摩耗	0.13	5
	4		V 0.4	6.1	正常摩耗	0.13	5
	5		III 0.4	5.8	正常摩耗	0.15	5
	6	f	VI 0.3	4.7	正常摩耗	0.16	4
	7		VII 0.1以下	8.1	正常摩耗	0.08	3
	8		I 0.3	5.5	正常摩耗	0.14	4
	9	g	IV 0.3	5.7	正常摩耗	0.15	5
	10		VII 0.1以下	8.7	正常摩耗	0.06	3
	11		II 0.3	4.2	正常摩耗	0.13	4
	12	h	V 0.3	7.1	正常摩耗	0.14	4
	13	g	III 0.2*	5.1	正常摩耗	0.10	5
比較チップ	A	d	—	4.5	5分間切削した時点で逃げ面摩耗量が0.3mmを越え、ダイヤモンド被覆層が		8
	B	e	—	5.1	大きく剥離し、被削材が溶着していた。		7
	C	f	—	4.8	5分間切削した時点で逃げ面摩耗量が0.3mmを越え、被削材の溶着も大。		7
	D	d	—	—	正常摩耗・微小欠損有り		8
	E	e	—	—	正常摩耗・微小欠損有り		8
	F				正常摩耗・微小欠損有り	0.09	13
	G				正常摩耗・微小欠損有り	0.13	10
	H			8.5	正常摩耗・欠損大	0.09	16

\* 表面引張応力

【0034】この結果から、本発明チップの特に焼結肌の面のダイヤモンド被覆層の密着強度が優れることが判る。また、本発明チップにおいては基材に強靱な超硬合金を使用しており、ダイヤモンド焼結体、多結晶ダイヤモンド板のロウ付け工具と比較して高い靱性を備えることが判る。また、ダイヤモンド被覆層形成後のダイヤモンド被覆層表面から母材表面のWC相の圧縮応力を測定したところ、例えば本発明チップ No. 6については0.3 GPa、本発明チップ No. 7については0.1 GPa以下の圧縮応力が存在することが確認できた。またダイ

ヤモンド層を設けなかった超硬チップ（比較チップA～C）は、刃先に被削材が溶着して構成刃先を形成し、切削抵抗が向上して欠損しやすくなっているのに対して、本発明によるものではそのような傾向も大きく低減可能である。

【0035】

【発明の効果】本発明ダイヤモンド被覆硬質材料においては、いずれも従来のダイヤモンド被覆硬質材料と較べると、良好なダイヤモンド膜の剥離性を持ち、かつ天然ダイヤモンド、ダイヤモンド焼結体、多結晶ダイヤモンド

ドと同等の耐摩耗性を持ち、しかも硬い強度を持つことは明かである。また、本発明の製造法によれば天然ダイヤモンド、ダイヤモンド焼結体、多結晶ダイヤモンド等を用いた場合と較べて、高い形状自由度を持ち且つ安価に、大量に製造できるという長所も有している。ま

た、上記した実施例では切削工具の場合を挙げたが、この他各種切削工具、耐摩工具、各種機械部品、砥石、各種治具、耐食材料などに応用した場合も、良好な結果が得られることは、充分予想できる。